

DOCKET NO.: 216376 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Dairi KUBO, et al.
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HERewith
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/04070
INTERNATIONAL FILING DATE: June 22, 2000
FOR: GAS GENERANT COMPOSITION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

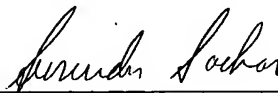
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	11-180178	25 June 1999
Japan	11-298989	21 October 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/04070. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

13.07.00

#2 ECU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 6月25日

REC'D 04 SEP 2000

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第180178号

WIPO PCT

出 願 人
Applicant (s):

日本化薬株式会社

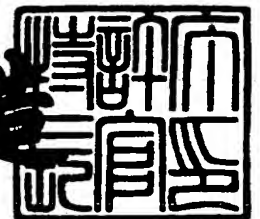
10/018856

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3064402

【書類名】 特許願
【整理番号】 NKNB241
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C06D 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市北平野 3-3-14

【氏名】 久保 大理

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市豊富町豊富 3903-39

【氏名】 佐藤 英史

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市豊富町豊富 3903-39

【氏名】 〇〇〇 虎玉 了意

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市豊富町御蔭 746-3

【氏名】 池田 健治郎

【特許出願人】

【識別番号】 000004086

【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

【代表者】 中村 輝夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010319

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】ガス発生剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】燃料、酸化剤、及び添加剤よりなるガス発生剤組成物であって、その燃料が、少なくとも 1 種の高エネルギー性含窒素有機化合物と、少なくとも 1 種の低エネルギー性含窒素有機化合物より、該低エネルギー性含窒素有機化合物の 50% 平均粒径が 40 ミクロン以下であるガス発生剤組成物。

【請求項 2】前記低エネルギー性含窒素有機化合物の 50% 平均粒径が 20 ミクロン以下である請求項 1 に記載のガス発生剤組成物。

【請求項 3】前記高エネルギー性含窒素有機化合物が、アミノテトラゾール、ニトログアニジン、トリアミノグアニジンナイトレートよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有する請求項 1 又は 2 に記載のガス発生剤組成物。

【請求項 4】前記低エネルギー性含窒素有機化合物が硝酸グアニジンを含む請求項 1 又は 2 に記載のガス発生剤組成物。

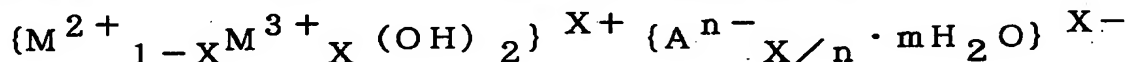
【請求項 5】前記高エネルギー性含窒素有機化合物が、アミノテトラゾール、ニトログアニジン、トリアミノグアニジンナイトレートよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、前記低エネルギー性含窒素有機化合物が硝酸グアニジンである請求項 1 又は 2 に記載のガス発生剤組成物。

【請求項 6】前記酸化剤が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の硝酸塩、過塩素酸塩又は塩素酸塩を含む請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のガス発生剤組成物。

【請求項 7】前記酸化剤が、相安定化硝酸アンモニウム又は、過塩素酸アンモニウムとアルカリ金属又はアルカリ土類金属の硝酸塩、過塩素酸塩、塩素酸塩との混合物を含む請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のガス発生剤組成物。

【請求項 8】前記添加剤が窒化珪素又は炭化珪素を含む請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のガス発生剤組成物。

【請求項 9】前記添加剤が、次の一般式で示されるヒドロタルサイト類を含む請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のガス発生剤組成物。



ここで、

M^{2+} : 2価金属

M^{3+} : 3価金属

A^{n-} : n価アニオン

X : $0 < X \leq 0.33$

【請求項10】前記ヒドロタルサイト類が、化学式 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表される合成ヒドロタルサイト又は化学式 $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表されるピロウライトである請求項9に記載のガス発生剤組成物。

【請求項11】前記添加剤が、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースよりなる群から選ばれるの少なくとも1種のセルロース系バインダーを含む請求項1乃至10のいずれか1項に記載のガス発生剤組成物。

【請求項12】前記ガス発生剤組成物が、燃料として5-アミノテトラゾール及び硝酸グアニジン、酸化剤として硝酸ストロンチウム、添加剤として窒化珪素及び合成ヒドロタルサイトを各々必須成分として含有する請求項1乃至11のいずれか1項に記載のガス発生剤組成物。

【請求項13】前記ガス発生剤組成物が、燃料としてニトログアニジン及び硝酸グアニジン、酸化剤として硝酸ストロンチウム、添加剤として窒化珪素を含有する請求項1乃至11のいずれか1項に記載のガス発生剤組成物。

【請求項14】前記ガス発生剤組成物が、5-アミノテトラゾール10～30重量%、硝酸グアニジン5～30重量%、硝酸ストロンチウム30～70重量%、窒化珪素0.5～10重量%、合成ヒドロタルサイト2～10重量%を含有するガス発生剤組成物。

【請求項15】前記ガス発生剤組成物が、ニトログアニジン20～55重量%、硝酸グアニジン5～30重量%、硝酸ストロンチウム30～60重量%、窒化珪素0.5～10重量%、セルロース系バインダー2～10重量%を含有するガス発生剤組成物。

【請求項 16】前記セルロース系バインダーが、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースよりなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 15 に記載のガス発生剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車用エアバック又はプリテンショナーに有用なガス発生剤組成物に関する。特に、好適なガス発生剤燃焼特性を実現するためのガス発生剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

エアバック装置は、自動車乗員の安全性向上のため、近年広く採用されている乗員保護装置である。その原理は、センサが衝突を検知することにより電気信号を発し、ガス発生器を作動させて、エアバックを展開し、乗員の衝突による衝撃をやわらげる働きをする。ガス発生器に要求される性能としては、有害物を含まないガスを発生すること、所望の時間内に必要十分なガスを発生させること等が挙げられる。

【0003】

近年、これまで用いられてきたアジ化金属化合物に代わり、含窒素有機化合物を燃料とし、無機酸化剤と組み合わせられたガス発生剤が提案されている。これらはガス発生量が多く、製造工程における危険性が低いという利点を有している。しかしながら、これら含窒素有機化合物を燃料とするガス発生剤の多くは、2500 J/g 以上の高い燃焼熱を有しており、発生ガスが高温高压である為に、ガス発生器内に多くの冷却材を必要とする。また、燃焼の際に副生するスラグは高温である為に流動性が高く、スラグがガス発生器外へ流出して、最悪の場合、乗員へやけどを負わせる恐れもある。いずれも多くの冷却材を用いる事で改善は認められるものの、ガス発生器の寸法が増大し、ガス発生器の小型化、軽量化の流れに逆行することとなる。

【0004】

そこで、スラグ形成剤を添加する事によって、高い温度域でも高粘性を示すスラグを形成させ、効率よく捕集する方法が提案されている。特に、特開平4-265292では、二酸化珪素に代表される低温スラグ形成物質と、燃焼温度近傍もしくはそれ以上の融点を有する固体を生成する高温スラグ形成剤の双方を添加し、捕集効率を高める方式が開示されている。しかしながら、スラグ形成剤自体はガス発生にほとんど寄与せず、ガス発生剤のガス発生量は、スラグ形成剤の添加量の増加にしたがって低下する。また、添加量の増加にしたがって、燃焼速度の低下を招く為にガス発生剤の調整が難しくなる。

一方、ガス発生剤の燃焼安定化及び燃焼時のガス発生挙動をコントロールするために、ガス発生器内に配置されるガス発生剤は一定の形状に成形されている。ガス発生剤の燃焼速度はガス発生剤組成物の構成成分や、構成成分の粒径によって変化する。ここで、燃焼速度が遅いガス発生剤組成物の場合には、ガス発生剤成形体の単位形状を小さくするか、または表面積を大きくすることにより、短時間で急速なガス発生を可能にしている。逆に、燃焼速度が速いガス発生剤組成物の場合には、ガス発生剤成形体の単位形状を大きくするか、または表面積を小さくすることにより、所望のガス発生挙動を可能にしている。

【0005】

実際にガス発生器を設計する場合、ガス発生器の燃焼特性は、ほとんどの場合、用いられるガス発生剤の燃焼挙動により決定される。ガス発生器の燃焼特性は60リットルのタンク内でガス発生器を作動させ、タンク内圧力対時間の曲線で一般的に評価されている。近年、エアバック展開時に乗員に害を加えることのないように、いわゆるデパワー技術が注目されている。この目的のため、例えばガス発生器の60リットルタンクテストにおいて、着火から10～20ミリ秒のガス発生速度を従来より緩やかにし、また20ミリ秒以降のガス発生速度を急にしたいものが望まれている。この時、ガス発生器内に収められたガス発生剤に求められる燃焼挙動としては、ガス発生剤が燃焼するにつれてガス発生量が増大するものが好ましい。これによりガス発生器は、燃焼初期のガス発生速度が抑えられ、より理想的な乗員保護性能を発揮する。通常、このような燃焼挙動を示すガス発

生剤は、その形状を変化させ、ガス発生量を計算する事で、ある程度燃焼挙動がコントロールできる。ガス発生剤形状とガス発生量の関係は発射薬の分野で古くからの公知であり、例えば火薬ハンドブック p 279（共立出版（株）1987）等を参照する事で、ガス発生剤の好適な形状は容易に決定できる。また、異なる燃焼速度のガス発生剤を2種以上組み合わせ、多段階に燃焼挙動をコントロールする方法も可能である。

【0006】

このような方法でガス発生器の燃焼特性をコントロールするものとして、特開平6-48880には、2種類の燃焼速度をもつガス発生剤からなるガス発生ディスクが開示されている。また、特開平6-107108、特開平6-107109には、ガス発生剤表面の一部に不活性な燃焼抑制剤の皮膜を有したガス発生剤が開示されている。これらはいずれもガス発生剤成形体中に2種以上の燃焼特性を持つ成分が組み合わされており、ガス発生剤に着火されるとまず、比較的燃焼しにくい層から燃焼させる事で、60リットルタンクテストにおける初期のガス発生速度を抑えたものである。これらのガス発生剤は、成形する際に従来より多くの工程を必要とし、また、ガス発生剤組成も少なくとも2種以上必要とする為に、製造にかかるコストが多大である。

【0007】

また、特開平10-87390、特開平10-324588には、ガス発生剤形状を規定したガス発生剤成形体が開示されている。これらは、ガス発生剤が燃焼するにしたがって、ガス発生剤の燃焼表面積をなるべく小さくならないように、もしくは大きくなるようにガス発生剤の形状を規定して所望の燃焼性能を得ようとしたものである。しかし、いずれの形状も、単孔もしくは多孔管状をなしており、ガス発生剤中に空洞を有する為、ガス発生器に充填する際のかさ密度は低くなる。また、ガス発生剤形状が限定される為、いろいろな形状のガス発生器に対応して、ガス発生剤形状を変化させる事が難しい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、自動車用エアバックまたはプリテンショナーに有用なガス発生剤組成物にあって、複雑な製造工程を必要とせず、また、ガス発生剤形状に制限を受けることなく、より理想的な燃焼性能を実現するガス発生剤を実現するガス発生剤組成物を提供する事である。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ガス発生剤組成を規定することにより、ガス発生剤の燃焼挙動が良好なことを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0010】

すなわち、本発明は、

(1) 燃料、酸化剤、及び添加剤よりなるガス発生剤組成物であって、その燃料が、少なくとも1種の高エネルギー性含窒素有機化合物と、少なくとも1種の低エネルギー性含窒素有機化合物より、該低エネルギー性含窒素有機化合物の50%平均粒径が40ミクロン以下であるガス発生剤組成物、

(2) 前記低エネルギー性含窒素有機化合物の50%平均粒径が20ミクロン以下である(1)に記載のガス発生剤組成物、

(3) 前記高エネルギー性含窒素有機化合物が、アミノテトラゾール、ニトログアニジン、トリアミノグアニジンナイトレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する(1)又は(2)のガス発生剤組成物、

(4) 前記低エネルギー性含窒素有機化合物が硝酸グアニジンを含有する(1)又は(2)に記載のガス発生組成物、

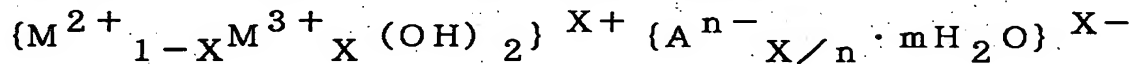
(5) 前記高エネルギー性含窒素有機化合物が、アミノテトラゾール、ニトログアニジン、トリアミノグアニジンナイトレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記低エネルギー性含窒素有機化合物が硝酸グアニジンである(1)又は(2)に記載のガス発生組成物、

(6) 前記酸化剤が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の硝酸塩、過塩素酸塩又は塩素酸塩を含有する(1)乃至(5)のいずれか1項に記載のガス発生剤組成物、

(7) 前記酸化剤が、相安定化硝酸アンモニウム又は、過塩素酸アンモニウムとアルカリ金属又はアルカリ土類金属の硝酸塩、過塩素酸塩、塩素酸塩との混合物を含有する(1)乃至(6)のいずれか1項に記載のガス発生剤組成物、

(8) 前記添加剤が窒化珪素又は炭化珪素を含有する(1)乃至(7)のいずれか1項に記載のガス発生剤組成物、

(9) 前記添加剤が、次の一般式で示されるヒドロタルサイト類を含有する(1)乃至(8)のいずれか1項に記載のガス発生剤組成物、



ここで、

M^{2+} : 2価金属

M^{3+} : 3価金属

A^{n-} : n価アニオン

X : $0 < X \leq 0.33$

(10) 前記ヒドロタルサイト類が、化学式 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表される合成ヒドロタルサイト又は化学式 $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表されるピロウライトである(9)に記載のガス発生剤組成物、

(11) 前記添加剤が、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースよりなる群から選ばれるの少なくとも1種のセルロース系バインダーを含む(1)乃至(10)のいずれか1項に記載のガス発生剤組成物、

(12) 前記ガス発生剤組成物が、燃料として5-アミノテトラゾール及び硝酸グアニジン、酸化剤として硝酸ストロンチウム、添加剤として窒化珪素及び合成ヒドロタルサイトを各々必須成分として含有する(1)乃至(11)のいずれか1項に記載のガス発生剤組成物、

(13) 前記ガス発生剤組成物が、燃料としてニトログアニジン及び硝酸グアニジン、酸化剤として硝酸ストロンチウム、添加剤として窒化珪素を含有する(1)乃至(11)のいずれか1項に記載のガス発生剤組成物、

(14) 前記ガス発生剤組成物が、5-アミノテトラゾール10~30重量%、

硝酸グアニジン 5～30 重量%、硝酸ストロンチウム 30～70 重量%、窒化珪素 0.5～10 重量%、合成ヒドロタルサイト 2～10 重量%を含有するガス発生剤組成物、

(15) 前記ガス発生剤組成物が、ニトログアニジン 20～55 重量%、硝酸グアニジン 5～30 重量%、硝酸ストロンチウム 30～60 重量%、窒化珪素 0.5～10 重量%、セルロース系バインダー 2～10 重量%を含有するガス発生剤組成物、

(16) 前記セルロース系バインダーが、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースよりなる群より選ばれる少なくとも1種である(15)に記載のガス発生剤組成物、

に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明のガス発生剤組成物は、燃料、酸化剤、及び添加剤よりなるガス発生剤組成物であって、その燃料が、少なくとも1種の燃焼速度の速い含窒素有機化合物と、少なくとも燃焼速度の遅い含窒素有機化合物よりなるものである。しかし、燃焼速度は用いられる酸化剤の物性によって大きく変化するものであるため、容易に速いか遅いかについて決めることはできない。しかし、燃焼速度はその燃焼温度によるところが大きく、その意味において燃焼速度の速い含窒素有機化合物とは高エネルギー性含窒素有機化合物のことであり、燃焼速度の遅い含窒素有機化合物とは低エネルギー性含窒素有機化合物のことであるといえる。すなわち、本発明のガス発生剤における燃料は、少なくとも1種の高エネルギー性含窒素有機化合物と、少なくとも低エネルギー性含窒素有機化合物よりなるものであり、低エネルギー性含窒素有機化合物の50%平均粒径が40ミクロン以下、さらに好ましくは20ミクロン以下であることを特徴とする。このことにより、本発明のガス発生剤組成物は、2種以上の燃焼速度を示すガス発生剤を組み合わせたり、形状を規定しなくても、60リットルタンクテストにおいて、燃焼初期の燃焼速度が遅く、その後燃焼速度が速くなるといった燃焼挙動を示す。したがって

、ガス発生剤の燃焼速度は一定に近いものとして取り扱い、開示されている従来のガス発生剤組成物とは根本的に原理を異にするものである。この意味において、本発明のガス発生剤組成物は、ガス発生剤が2層構造であったり、ガス発生剤形状を特に規定しなくても、所望の燃焼挙動を得ることができる。

【0012】

通常、ガス発生剤組成物の燃料として2種以上の燃料を用いてガス発生剤を調製した場合、そのガス発生剤の燃焼速度は、それぞれの燃料単体より構成されるガス発生剤の燃焼速度の範囲を超えることは無く、ほぼその中間の燃焼速度で一定に近い値を示す。しかし、燃料の持つエネルギーに極端な差を持たせた場合、得られるガス発生剤の燃焼速度は一定なものではなく、ガス発生器において、着火からある程度の間、高エネルギー性燃料の燃焼を低エネルギー性燃料が阻害する形で初期の燃焼速度が遅くなる。そして、ガス発生器内の内部圧力が十分高くなり、ガス発生剤の燃焼速度が増加する。ここで、従来のガス発生剤組成物は、ガス発生器が実際に作動する圧力の範囲において、ほぼ一定の燃焼速度を示していると近似しても差し支えないような特性を持つガス発生剤組成が選ばれている。これは、火薬類の燃焼速度に関する一般式、

$$V = a P^n \quad (\text{Vieille式})$$

V：燃焼速度 a：組成や温度に依存する指数 P：圧力 n：圧力指数

において、比較的圧力指数が低く、圧力による燃焼速度の変化が少ないガス発生剤組成物であることと同意である。したがって、ガス発生剤形状による燃焼挙動が、ガス発生速度を一次的に近似することで求められ、ガス発生器の燃焼性能がほぼ推測できる。ここで、もし圧力指数の高いガス発生剤組成物であった場合には、温度変化や、ガス発生剤の粉化等が原因で、燃焼速度が急激に変化し、インフレータ用ガス発生器としては好ましくないものとなる。

【0013】

本発明のガス発生剤組成物よりなるガス発生剤を用いたガス発生器は、60リットルタンクテストにより得られる燃焼曲線が、着火から20ms程度までの燃

焼速度は遅く、20ms 以後の燃焼速度は速くなる。また、本発明のガス発生剤組成物は、従来のガス発生剤組成物とほぼ同程度の圧力指数を示す。これより、理想的な燃焼性能を実現しながら、ガス発生器に用いることができる。

【0014】

さらに詳しく説明する。本発明のガス発生剤組成物は、燃料、酸化剤、及び添加剤よりなるガス発生剤組成物であって、その燃料は少なくとも1種の高エネルギー性含窒素有機化合物と、少なくとも低エネルギー性含窒素有機化合物よりなる。

【0015】

本発明において使用される高エネルギー性含窒素有機化合物とは、生成エンタルピーが高いものであり、比較的容易に燃焼し、速い燃焼速度を示すものである。高エネルギー性含窒素有機化合物としては、生成エンタルピーが -200 kJ/mol （標準状態）以上のものが用いることができ、好ましくは -100 kJ/mol 以上であり、その具体例としては、アミノテトラゾール、ニトログアニジン、トリアミノグアニジンナイトレートが挙げられる。

【0016】

また、本発明において使用される低エネルギー性含窒素有機化合物とは、生成エンタルピーが低いものであり、着火しにくく、遅い燃焼速度を示すものである。低エネルギー性含窒素有機化合物としては、生成エンタルピーが -200 kJ/mol （標準状態）以下のものが用いることができ、好ましくは -300 kJ/mol 以下であり、その具体例としては、硝酸グアニジン、オキサミド等が挙げられる。

本発明において高エネルギー性含窒素有機化合物と低エネルギー性含窒素有機化合物の組み合わせに制限はないが、その生成エンタルピーの差が 200 kJ/mol 以上であることが好ましい。

ここで、高エネルギー性含窒素有機化合物として、5-アミノテトラゾールが高い窒素含有率であり、比較的取り扱い上の安全性が高い等の理由から好ましい。また、ニトログアニジンも発生ガスモル数が多いことから、高エネルギー性含窒素有機化合物として好適である。低エネルギー性含窒素有機化合物としては、

通常、単体で酸化剤と組み合わせた場合、燃焼速度が極端に遅く、ガス発生器には用いることが不可能であるようなものが良く、硝酸グアニジンが、比較的入手しやすく、価格が安い等の理由から好ましい。

高エネルギー性含窒素有機化合物と低エネルギー性含窒素有機化合物との混合比は重量比にして10:1~1:10、好ましくは5:1~1:5である。また、燃料としてガス発生剤組成物全体に対する含有量は15~85重量%である。

【0017】

更に、高エネルギー性含窒素有機化合物として5-アミノテトラゾールを、低エネルギー性含窒素有機化合物として硝酸グアニジンを用いる場合の混合比は、重量比にして3対1から1対3の範囲であることが好ましい。また、高エネルギー性含窒素有機化合物としてニトログアニジンを、低エネルギー性含窒素有機化合物として硝酸グアニジンを用いる場合の混合比は、重量比にして5対1から1対1の範囲であることが好ましい。硝酸グアニジンの量が多すぎると著しい燃焼速度の低下を生じ、また、少なすぎると好適な燃焼性能が得られない。

低エネルギー性含窒素有機化合物の50%平均粒径は40ミクロン以下、さらに好ましくは20ミクロン以下が良い。実際には、50%平均粒径が小さくなるにつれて、ガス発生剤組成物の着火から20ms程度までの燃焼速度が遅くなる。低エネルギー性含窒素有機化合物、特に硝酸グアニジンは粉碎が困難であり40ミクロン以下にまで粉碎してガス発生剤として用いられた例はこれまでにないが、50%平均粒径が40ミクロン以上である場合には、燃焼初期の燃焼速度の低下が十分でなく、低エネルギー性燃料の効果が認められない。また、50%平均粒径が5ミクロン以下である場合には、粉碎に多大なコストを必要とするため好ましくないが、本発明の効果は得ることができる。なお、後述する本発明のガス発生剤組成物のプレス成形においては、40ミクロン以下に粉碎された硝酸グアニジンが固着剤としての機能を示すため、圧壊強度の強い（硬度の高い）ガス発生剤組成物錠剤が得られる。

【0018】

本発明において使用することができる酸化剤としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の硝酸塩、過塩素酸塩、塩素酸塩や、相安定化硝酸アンモニウム、

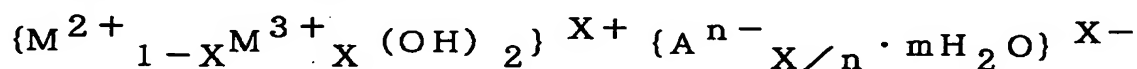
過塩素酸アンモニウムとアルカリ金属又はアルカリ土類金属の硝酸塩、過塩素酸塩、塩素酸塩との混合物が挙げられ、高粘性のスラグ形成金属成分を含有している硝酸ストロンチウムが好ましい。酸化剤は、ガス発生剤組成物が化学量論的に完全酸化される当量付近で含有量を決定すれば良く、この当量を大きくはずれたガス発生剤組成物においては、燃焼ガス中における著しいCO、あるいはNO_xガスの増加をもたらすが、ガス発生剤組成物全体に対して、30～70重量%の範囲で決定すれば良い。30重量%未満では酸素供給量が不足して不完全燃焼を生じ、有害なCOガスを生じる。一方、70重量%を越えると、逆に燃料の含有量不足が生じるおそれがあり、エアバック展開時に必要なガスが供給されないおそれがある。

【0019】

添加剤としては、スラグ形成剤、バインダー等が挙げられる。本発明のガス発生剤においては、スラグ形成剤として窒化珪素又は炭化珪素を用いることが好ましい。窒化珪素及び炭化珪素は、ファインセラミックスと呼ばれているものであり、熱的にも安定で、高強度の耐熱材料として使用されているものであるが、高温の酸化性雰囲気下では分解する性質がある。この性質を利用して、スラグ形成とガス発生との両方の作用を同時に行う。これら金属窒化物の含有量は、0.5～10重量%の範囲が好ましく、0.5重量%以下では、上記したスラグ捕集効果が期待できなくなり、また10重量%を越えると燃料や酸化剤の含有量が相対的に減少するので、ガス発生量不足を生じるおそれがある。特に、金属窒化物の微粒子を前記燃料若しくは酸化剤粉碎時に添加することで、固結防止剤としての効果も認められる。また、金属窒化物及び金属炭化物は、低エネルギーの燃料を含有する本発明のガス発生剤の燃焼速度を低下させることなくスラグ形成能力を発揮することを特徴とする。スラグ形成剤としてSiO₂を必要量添加した場合には著しい燃焼速度の低下を招くために、本発明においては好ましくない。

【0020】

さらに、バインダー兼スラグ形成剤として、次の一般式で示されるヒドロタルサイト類を用いることが好ましい。



ここで、

M^{2+} : Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、

Zn^{2+} 等の2価金属

M^{3+} : Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 In^{3+} 等の3価金属

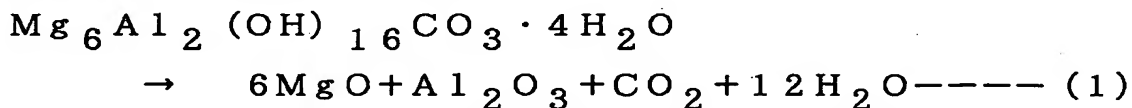
A^{n-} : OH^{-} 、 F^{-} 、 Cl^{-} 、 NO_3^{-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、

$Fe(CN)_6^{3-}$ 、 CH_3COO^{-} 、蓚酸イオン、サリチル酸イオン等のn価アニオン

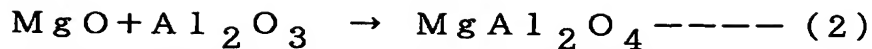
X : $0 < X \leq 0.33$

【0021】

具体的には、前記ヒドロタルサイト類が、化学式 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表される合成ヒドロタルサイト又は化学式 $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表されるピロウライトが例示できる。このヒドロタルサイト類は、結晶水を有する多孔質の物質であり、含窒素有機化合物系のガス発生剤のバインダとして極めて有効である。特にテトラゾール類を主成分とするガス発生剤組成物に対しては、一般のアジド系ガス発生剤の錠剤硬度よりもはるかに高い硬度を得ることが可能である。これはHTS類が共通して水分を吸着しやすい性質を有しており、この性質がガス発生剤の各成分を強固に結合させる作用をなすものと考えられる。また、このバインダーを用いた錠剤は、高温、低温の繰返しによる熱衝撃に対しても、ガス発生剤の特性、燃焼性に変化が無く、したがって実際に車両に搭載した際の経年劣化が少ないものとなる。さらにヒドロタルサイト類は、ガス発生剤の燃焼の際に、例えば合成ヒドロタルサイトの場合は次の反応式に示すように反応する。



このため、有害ガスを発生せず、また、反応自体は吸熱反応であるので、ガス発生剤の発熱量を低減させる効果もある。また、合成ヒドロタルサイトの分解生成物自体も、次式に示す酸、塩基反応であるスラグ反応によって容易に濾過可能なスピネルを形成する。



バインダの含有量は2～10重量%の範囲が好ましく、2重量%未満である場合には、バインダとしての機能が達成しがたく、10重量%を超えると燃料や酸化剤の含有量が相対的に減少するので、ガス発生量不足を生じるおそれがある。また、ヒドロタルサイト類をガス発生剤組成物に添加することで、ガス発生剤組成物の感度を低下させ、結果、製造時の安全性が向上するという効果も認められる。

【0022】

また、バインダとしてセルロース系バインダーを用いることができる。このバインダはガス発生剤組成物を押し出し成形する場合に好適であり、具体例として、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースやヒドロキシプロピルメチルセルロースなどが挙げられる。これらセルロース系バインダーの含有量は2～10重量%が好ましい。

【0023】

次に、本発明の好ましい組み合わせについて説明する。本発明のガス発生剤組成物において、燃料に5-アミノテトラゾール及び硝酸グアニジン、酸化剤に硝酸ストロンチウム、スラグ形成剤に窒化珪素、バインダーに合成ヒドロタルサイトを用いた組み合わせが好ましい。これら含有率については、5-アミノテトラゾール10～30重量%、硝酸グアニジン5～30重量%、硝酸ストロンチウム30～70重量%、窒化珪素0.5～10重量%、合成ヒドロタルサイト2～10重量%が好ましい。硝酸グアニジンは低エネルギーであるがゆえに、含有量に応じて、燃焼速度が低下する傾向がある。また、硝酸グアニジンは粒子が硬いために粉碎が困難であり、ガス発生剤の製造における一般的な粉碎手段として用いられるピンミルやボールミルでは、50%平均粒径が50ミクロン以上のものは容易に得られるものの、40ミクロン以下、特に20ミクロン以下までに粉碎するのは極めて困難であり、ジェットミル等の特殊な粉碎機を用いる必要がある。また、スラグ形成剤は窒化珪素が好ましい。窒化珪素を添加することで、燃焼速度を低下させることなく、良好なスラグ捕集性を実現する。バインダーは合成ヒ

ドロタルサイトが好ましく、ガス発生剤の硬度の向上だけでなく、発熱量の低下、良好なスラグ捕集性をも認められる。

【0024】

また、本発明のガス発生剤組成物において、燃料にニトログアニジン及び硝酸グアニジン、酸化剤に硝酸ストロンチウム、スラグ形成剤に窒化珪素、バインダーにセルロース系バインダーを用いた組み合わせも好ましい。これら含有率については、ニトログアニジン20～55重量%、硝酸グアニジン5～30重量%、硝酸ストロンチウム30～60重量%、窒化珪素0.5～10重量%、セルロース系バインダー2～10重量%が好ましい。ニトログアニジン及び硝酸グアニジンを燃料に含む本発明のガス発生剤組成物は、特に、押し出し成形によってガス発生剤が成形される形態が好ましく、このときバインダーとしてはセルロース系バインダーが特に有利である。バインダーの種類は、水を溶媒として適度な粘性を示すものであれば、特に限定されるものではない。ただし、酸化剤に相安定化硝酸アンモニウムを含有する場合には、アニオン性のバインダーを用いると、イオン反応を起こし、耐熱性が著しく低下するために好ましくない。この場合、好ましくはノニオン性のバインダーである。スラグ形成剤は窒化珪素が好ましい。窒化珪素を添加することで、燃焼速度を低下させること無く、良好なスラグ捕集性を実現する。

【0025】

本発明のガス発生剤組成物の形状は、粉状、顆粒状、ペレット状のいずれのものでも良く、また混練薬剤を注型、もしくは、押し出し成形としても良い。成形しうる形状としては、例えば錠剤状、単孔円筒状、多孔円筒状等が挙げられる。

【0026】

次に本発明のガス発生剤組成物の製造法について説明する。本発明のガス発生剤組成物は、プレス成形、押し出し成形の何れの方法にても実施可能である。なお、成形後に熱処理を行うことで、ガス発生剤組成物中を十分に乾燥させ、水分に起因する着火遅れの防止や耐環境性の向上の果たすことができる。

プレス成形を行う場合、まず、燃料成分、及び酸化剤に固結防止剤を添加し、V型混合機で混合した後に粉砕を行う。粉砕済み燃料成分、粉砕済み酸化剤、成

形用助剤を所定量計り取り、V型混合機で均一に混合した後、プレス成形機に投入した後、熱処理を行う。得られたガス発生剤成形体はガス発生剤組成物として用いられる。

押し出し成形を行う場合、同様に燃料成分、酸化剤を粉碎し、各成分をスパイラルミキサに計り取り、外割りで8~25重量%の水を加え、十分に混練し、粘性を有する湿薬にする。その後、真空混練押出成形機を用いて、所望の形状に押し出し成形し、適宜切断した後、熱処理を行う。このようにして得られた押し出し成形体をガス発生剤組成物として用いられる。

【0027】

【実施例】

実施例により、本発明をより詳細に説明する。

【0028】

実施例1

燃料として5-アミノテトラゾール : 24.7重量部(50%粒径、15 μ m)、および硝酸グアニジン11.9重量部(50%粒径30 μ m)、酸化剤として硝酸ストロンチウム: 53.4重量部(50%粒径、13 μ m)、スラグ形成剤として窒化珪素: 5.0重量部(50%粒径、5 μ m)およびバインダーとして合成ヒドロタルサイト: 5.0重量部(50%粒径、10 μ m)、をV型混合機により乾式混合した。次に、混合粉末全量に対して1.5重量部の水を噴霧しながら混合し、その後湿式造粒を行い、粒径1mm以下の顆粒状にした。この顆粒を加熱乾燥した後、回転式打錠機でプレス成形して、直径5mm、高さ1.5mm、の本発明のガス発生剤組成物の錠剤を得た。

この錠剤を図1で示されるガス発生器1に40g充填した。なお、ガス発生器1は、点火装置2と伝火薬3が配置された中央の点火室7と、その周囲のガス発生剤4が充填された燃焼室8と、さらにその周囲の金網5が配置された冷却フィルタ室9とから構成され、燃焼ガスは、冷却フィルタ室9を経て、ハウジングのガス噴出口6から外部へ噴出するようになっている。このガス発生器1を、内容積60リットルの容器に取り付けた後、ガス発生器1を作動させ、容器内にガスを放出させて、容器内圧力の時間変化の測定を行った。この60リットルタンク

テストの結果を表1に示す。

【0029】

実施例2

燃料として5-アミノテトラゾール : 19.7重量部 (50%粒径、15 μ m)、および硝酸グアニジン 19.7重量部 (50%粒径 10 μ m)、酸化剤として硝酸ストロンチウム : 50.6重量部 (50%粒径、13 μ m)、スラグ形成剤として窒化珪素 : 5.0重量部 (50%粒径、5 μ m) およびバインダーとして合成ヒドロタルサイト : 5.0重量部 (50%粒径、10 μ m)、をV型混合機により乾式混合した。次に、混合粉末全量に対して15重量部の水を噴霧しながら混合し、その後湿式造粒を行い、粒径1mm以下の顆粒状にした。この顆粒を加熱乾燥した後、回転式打錠機でプレス成形して、直径5mm、高さ1.5mm、の本発明のガス発生剤組成物の錠剤を得た。

このガス発生剤を図1で示されるガス発生器1に40g充填し、実施例1と同様の試験を行った。得られた結果を表1および図2のaに示す。

【0030】

実施例3

燃料としてニトログアニジン : 42.1重量部 (50%粒径、20 μ m)、および硝酸グアニジン 8.7重量部 (50%粒径 30 μ m)、酸化剤として硝酸ストロンチウム : 39.2重量部 (50%粒径、13 μ m)、スラグ形成剤として窒化珪素 : 5.0重量部 (50%粒径、5 μ m) およびバインダーとしてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 : 5.0重量部をV型混合機により乾式混合した。次に、混合粉末全量に対して15重量部の水を噴霧しながら混合し、その後、混練機により真空脱気しながら混練した。得られた粘土状ガス発生剤組成物をスクリー式押し出し成型機にて成形後これを加熱乾燥し、外形が直径2mm、高さ2mmの円柱状の本発明のガス発生剤組成物成形体を得た。

この成形体を図1で示されるガス発生器1に40g充填し、実施例1と同様の試験を行った。得られた結果を表1に示す。

【0031】

実施例4

燃料としてニトログアニジン：35.0重量部（50%粒径、20 μ m）、および硝酸グアニジン16.3重量部（50%粒径10 μ m）、酸化剤として硝酸ストロンチウム：38.7重量部（50%粒径、13 μ m）、スラグ形成剤として窒化珪素：5.0重量部（50%粒径、5 μ m）およびバインダーとしてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩：5.0重量部をV型混合機により乾式混合した。次に、混合粉末全量に対して15重量部の水を噴霧しながら混合し、その後、混練機により真空脱気しながら混練した。得られた粘土状ガス発生剤組成物をスクリー式押し出し成型機にて成形後これを加熱乾燥し、外形が直径2mm、高さ2mmの円柱状の本発明のガス発生剤組成物成形体を得た。

この成形体を図1で示されるガス発生器1に40g充填し、実施例1と同様の試験を行った。得られた結果を表1および図2のbに示す。

【0032】

比較例1

燃料として5-アミノテトラゾール：30.9重量部（50%粒径、15 μ m）、酸化剤として硝酸ストロンチウム：57.9重量部（50%粒径、13 μ m）、スラグ形成剤として窒化珪素：5.0重量部（50%粒径、5 μ m）およびバインダーとして合成ヒドロタルサイト：5.0重量部（50%粒径、10 μ m）、をV型混合機により乾式混合した。次に、混合粉末全量に対して15重量部の水を噴霧しながら混合し、その後湿式造粒を行い、粒径1mm以下の顆粒状にした。この顆粒を加熱乾燥した後、回転式打錠機でプレス成形して、直径5mm、高さ2.0mm、のガス発生剤錠剤を得た。

この錠剤を図1で示されるガス発生器1に40g充填し、実施例1と同様の試験を行った。得られた結果を表1および図2のcに示す。

【0033】

比較例2

燃料として硝酸グアニジン：50.6重量部（50%粒径、15 μ m）、酸化剤として硝酸ストロンチウム：39.4重量部（50%粒径、13 μ m）、スラグ形成剤として窒化珪素：5.0重量部（50%粒径、5 μ m）およびバインダーとして合成ヒドロタルサイト：5.0重量部（50%粒径、10 μ m）、をV

型混合機により乾式混合した。次に、混合粉末全量に対して15重量部の水を噴霧しながら混合し、その後湿式造粒を行い、粒径1mm以下の顆粒状にした。この顆粒を加熱乾燥した後、回転式打錠機でプレス成形して、直径5mm、高さ1.5mm、のガス発生剤錠剤を得た。

この錠剤を図1で示されるガス発生器1に40g充填し、実施例1と同様の試験を行った。得られた結果を表1および図2のdに示す。

【0034】

比較例3

燃料として5-アミノテトラゾール : 24.7重量部(50%粒径、15 μ m)、および硝酸グアニジン11.9重量部(50%粒径50 μ m)、酸化剤として硝酸ストロンチウム: 53.4重量部(50%粒径、13 μ m)、スラグ形成剤として窒化珪素: 5.0重量部(50%粒径、5 μ m)およびバインダーとして合成ヒドロタルサイト: 5.0重量部(50%粒径、10 μ m)、をV型混合機により乾式混合した。次に、混合粉末全量に対して15重量部の水を噴霧しながら混合し、その後湿式造粒を行い、粒径1mm以下の顆粒状にした。この顆粒を加熱乾燥した後、回転式打錠機でプレス成形して、直径5mm、高さ1.5mm、のガス発生剤錠剤を得た。

この錠剤を図1で示されるガス発生器1に40g充填し、実施例1と同様の試験を行った。得られた結果を表1及び図2のeに示す。

【0035】

実施例1～4において、本発明のガス発生剤成形体は、表1および図2の結果から明らかなように、60リットルタンクテストにおいて、着火から10～20msでのガス発生速度が抑えられ、20ms以降のガス発生速度がより急に立ち上がっており、また、40ms以降では従来と同等の圧力となり、好適なガス発生剤の燃焼性能が得られていることがわかる。

ここで、比較例1によると、硝酸グアニジンを添加していない、すなわち燃料が1種の高エネルギー性含窒素有機化合物よりなる場合には、表1および図2より20msまでの60リットルタンク圧力が、大きく、インフレータとしては、より加害性の高いものとなる。また、実施例2によると、低エネルギー性燃料で

ある硝酸グアニジンのみよりなるガス発生剤組成物の場合、図2より、極端な燃焼速度の低下が認められ、ガス発生剤として不適なものとなる。また、比較例3より硝酸グアニジンの50%平均粒径が40ミクロンを超える場合には、比較例1とほぼ大差のない60リットルタンク圧力となり、本発明の効果が認められない。

【0036】

【表1】

60リットルタンクテスト圧力 (kPa)

	10ms	20ms	30ms	40ms	50ms
実施例1	13.0	75.0	125.0	161.0	178.0
実施例2	12.0	62.0	120.5	156.0	179.0
実施例3	11.0	68.0	123.0	158.0	176.0
実施例4	12.5	52.0	111.0	152.0	173.0
比較例1	35.0	105.0	143.0	166.0	174.0
比較例2	20.0	97.0	138.0	163.0	178.0
比較例3	12.0	27.0	44.0	63.0	82.0

【0037】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明のガス発生剤組成物は、燃料が、燃焼速度の速い高エネルギー性含窒素有機化合物と、燃焼速度の遅い低エネルギー性含窒素有機化合物よりなる少なくとも2種以上の含窒素有機化合物からなり、低エネルギー性含窒素有機化合物の50%平均粒径が40ミクロン以下とすることで、従来にない燃焼挙動を示すガス発生剤組成物を提供する。すなわち、乗員加害性の少ない燃焼性能を有するガス発生器を、簡単かつ低コストで実現することにある。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例で使用したエアバッグ用ガス発生器1の概略図である。

【図2】

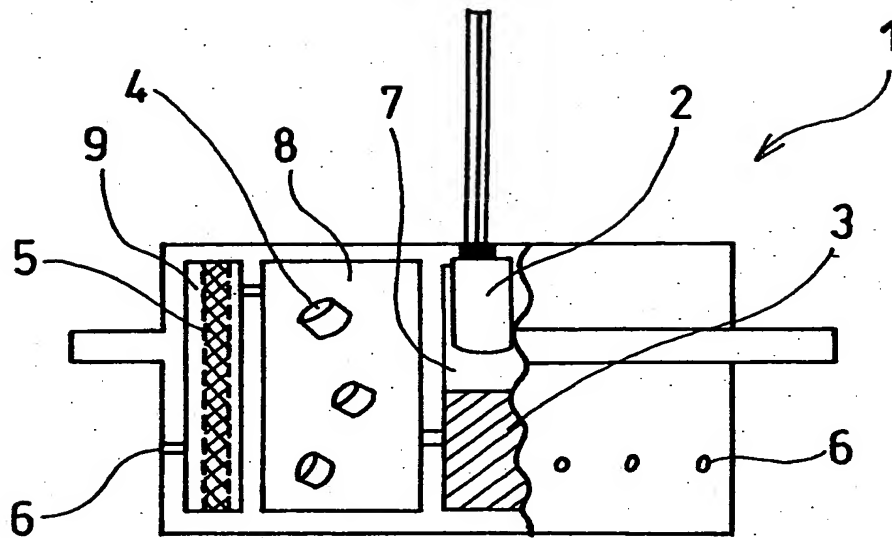
60リットルタンクテストの結果を示すグラフである。

【符号の説明】

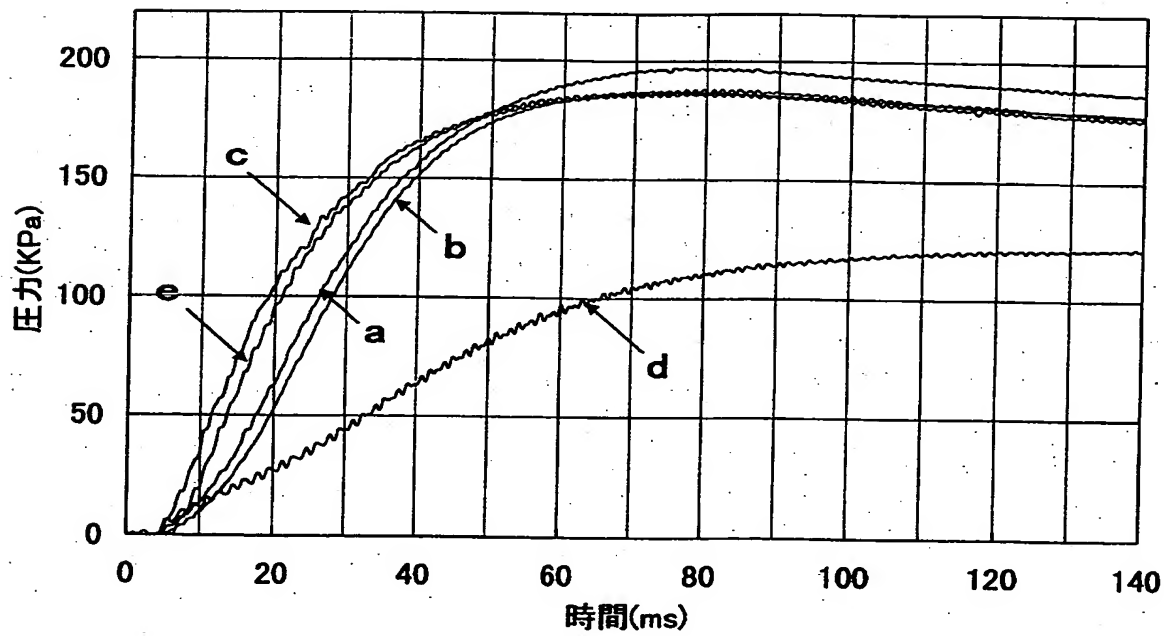
- 1 エアバッグ用ガス発生器
- 2 点火器
- 3 伝火薬
- 4 ガス発生剤
- 5 冷却フィルター部材
- 6 ガス放出孔
- 7 中央点火室
- 8 燃焼室
- 9 冷却フィルター室

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】自動車用エアバックまたはプリテンショナーに有用なガス発生剤組成物にあって、複雑な製造工程を必要とせず、また、ガス発生剤形状に制限を受けることなく、より理想的な燃焼性能を実現するガス発生剤を実現するガス発生剤組成物を提供すること

【解決手段】燃料、酸化剤、及び添加剤よりなるガス発生剤組成物であって、その燃料が、少なくとも1種の高エネルギー性含窒素有機化合物と、少なくとも1種の低エネルギー性含窒素有機化合物より、該低エネルギー性含窒素有機化合物の50%平均粒径が40ミクロン以下であるガス発生剤組成物

【選択図】なし

特平11-180178

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第180178号
受付番号	59900610625
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年 6月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 6月25日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004086]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
氏 名 日本化薬株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)